

(5)

Int. Cl.:

C 03 c, 3/30

C 03 c, 11/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.:

32 b, 3/30

32 b, 11/00

(10)

Offenlegungsschrift 2034 011

(11)

Aktenzeichen. P 20 34 011.8

(21)

Anmeldetag: 9. Juli 1970

(22)

Offenlegungstag: 13. Januar 1972

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von tri- und tetravalenten
und tetravalenten Gläsern

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Wüstefeld, Aloys, Dr., 7035 Waldenbuch

Vertreter gem. § 16 PatG: —

(72)

Als Erfinder benannt: Erfinder ist der Anmelder

DT 2034 011

8. Juli 1970

2034011

Verfahren zur Herstellung von tri- und tetravalenten Gläsern.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von tri- und tetravalenten Gläsern, die Nitride und Carbide der Metalle der 4. bis 6. Nebengruppe des Periodensystems enthalten.

Bekannte Gläser sind das monovalente Fluoberyllatglas und die divalenten oxydischen Gläser, so Borat-, Silikat-, Germaniat-, Phosphat- und Arsenatgläser, als Seltenheit Sulfidgläser. Das einfach zusammengesetzte Natron-Kalk-Glas, das die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ hat, ist das "Normalglas". Durch mehr oder weniger weitgehende Änderungen in der Zusammensetzung erhält man außer den Normalgläsern noch Hunderte von Spezialgläsern mit jeweils neuen Eigenschaften. Gegenüber dem monovalenten Fluoberyllatglas sind die oxydischen, divalenten Gläser in ihren Lichtbrechungs- und Härteeigenschaften gesteigert.

Von größtem technischen Interesse wäre es nun, eine nochmalige Steigerung der Eigenschaften durch den Übergang auf tri- oder gar tetravalente Gläser zu erreichen. Das ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung.

Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, daß den Schmelzen monovalenter und divalerter Gläser, vorzugsweise den Schmelzen der divalenten Gläser, metallisches Titan in Pulverform zugeführt wird, das mit den in den Schmelzen enthaltenen Gasen wie Stickstoff N_2 , Kohlenmonoxid CO , Kohlendioxid und anderen unter Bildung von Nitriden und Carbiden reagiert. Es bilden sich solche Reaktionsprodukte, die von der Schmelze gelöst werden. Man kann auch Glasscherben zu Pulver vermahlen, Titanpulver und Kohlenstoffpulver z.B. Lampenruß zusammen und zusammenschmelzen, wobei für die Nitridbildung

109883/1537

- 2 -

Stickstoff aus der Luft entnommen wird. Die zwischen dem Metall und der Glasschmelze sich abspielenden metallurgischen Vorgänge führen offenbar zu anderen Produkten wie in den üblichen chemischen Methoden der Darstellung von Titan-nitrid und Titancarbid; denn die Zugabe der chemisch hergestellten Verbindungen zu den Glasschmelzen führt nicht zu dem gewünschten Erfolg. Diese führt vielmehr zu starker grobblasiger Schaumbildung unter Zersetzung der Verbindungen und unter Bildung dreiwertiger Oxide des Titans.

An Stelle von Titan können auch andere Metalle der 4. bis 6. Nebengruppe des Periodensystems verwendet werden, wobei für Herstellung trivalenter, stickstoffhaltiger Gläser die Metalle Titan, Niob und Tantal und für die Herstellung tetravalenter Gläser die Metalle Vanadin, Molybdän und Wolfram zu bevorzugen sind. Titan verhält sich in allen Fällen optimal, sowohl für die Nitridbildung wie für die Carbidbildung. Von besonderem Vorteil ist die Anwesenheit der Oxide des Eisens und des Mangans in der Schmelze, die offenbar die Löslichkeit der Reaktionsprodukte in der Glasschmelze erhöhen. Es sind für die Darstellung praktisch alle technischen Gläser geeignet, auch die Silikatschmelzen der Gesteine. Die erfindungsgemäßen Gläser sind Mischgläser der beiden Klassen von divalenten und trivalenten bzw. von divalenten und tetravalenten oder von di-, tri- und tetravalenten Gläsern, in denen die Nitride und Carbide des Titans bzw. der anderen Metalle als komplexe Verbindungen, in denen meist Eisen oder ein anderes Metall enthalten ist, vorliegen.

Besonders auffallend ist die hohe Härte der erfindungsgemäßen Gläser, mit denen sich normale Gläser leicht schneiden lassen. Die Härte entspricht der von Hartmetallen, So liegen auch die Brechungsindizes höher als bei divalenten Gläsern.

Von großem technischen Interesse ist geschäumtes, zellulares tri- und tetravalentes Glas für Dichtungen, Isolationen, Filtermaterial, Katalysatorträger und dergl. Es bildet sich aus den Schmelzen bei Überschuß der flüchtigen Bestandteile wie N₂, CO und CO₂.

3

Die Mischungsverhältnisse der tri- und tetravalenten Gläser mit den divalenten Gläsern können in weiten Grenzen liegen, sowohl Mischgläser mit kleinen Anteilen von divalenten Gläsern, wie auch Mischgläser mit großen Anteilen divalenten Gläser sind herstellbar. Die Löslichkeit unter einander ist lückenlos.

Beispiel 1

Man pulverisiert Scherben von Fensterglas soweit, daß sie bis zu 55 % Korngrößen unter 0, 075 mm haben; mischt 5 % Titanpulver unter 20μ dazu, erhitzt bei Pulverschichtdicken von 25 mm und mehr auf 875°C , wobei das Titan unter Stickstoffaufnahme aus der Luft von der Glasschmelze vollständig unter Bildung eines bronzefarbenen Mischglases gelöst wird. Man erhält so ein geschäumtes zellulares Produkt, das bei weiterer Temperaturerhöhung zu einem blasenfreien Glas geläutert werden kann.

Beispiel 2

Man mischt zu Glaspulver aus Fensterglas in der Kugelmühle 5 % Titanpulver und 1 % Lampenruß und erhitzt auf 875°C . Es wird ein Produkt von tiefschwarzer Farbe, hohen Glanz und außerordentlicher Härte erhalten, mit dem man Fensterglas schneiden kann. Es läßt sich ebenfalls bei erhöhter Temperatur läutern. Ungeläutert und mit Überschuß von Ruß liegt es als Schaumglas vor.

Beispiel 3

Für die Herstellung eines Plättchens von hoher Härte zur Metallbearbeitung mischt man Titanpulver und Glaspulver im Gew.-Verhältnis 1:1 und füllt damit eine kleine Kastenform entsprechender Abmessungen und erhitzt auf 875°C . Man erhält ein hartes, bläschenfreies Plättchen, dessen Härte durch Zuschmelzen von Lampenruß erhöht werden kann.

Alle Produkte nach Beispiel 1 bis 3 müssen im Glasentspannungsofen bei 500°C entspannt werden.

109883/1537

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von tri- und tetravalenten Gläsern, dadurch gekennzeichnet, daß Titanmetallpulver in Glasschmelzen von Normalglas eingeführt und mit den in der Schmelze vorhandenen und oder zugegebenen Reaktionsteilnehmern Stickstoff und oder Kohlenstoff, vorzugsweise in Form seiner Oxide CO und CO₂, zu Reaktionsprodukten umgesetzt wird, die in der Glasschmelze löslich sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle von Titan die Metalle der 4. bis 6. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle von Normalglas technische Gläser mit mehr oder weniger weitgehenden Änderungen in der Zusammensetzung des Normalglases, vorzugsweise mit einem Gehalt an Oxiden des Eisens und Mangans, oder borat- und phosphathaltige Gläser verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle der Schmelzen von Normalglas Schmelzen silikatischer Gesteine und Mineralien verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Glasscherben zu Pulver gemahlen, mit Metallpulver vermischt und zusammengeschmolzen werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Glasscherben zu Pulver gemahlen, mit Metall- und Kohlenstoffpulver, vorzugsweise in Form von Lampenruß, vermischt und zusammengeschmolzen werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasschmelzen durch einen Überschuß der flüchtigen Bestandteile zum Schäumen gebracht werden.

109883/1537